

Electrodeposited alloy layer used as an overlay of a plain bearing

Publication number: DE10009868 (A1)

Publication date: 2000-09-28

Inventor(s): RUMPF THOMAS [AT] +

Applicant(s): MIBA GLEITLAGER AG LAAKIRCHEN [AT] +

Classification:






- International: **C25D7/10; C25D 15/02; F16C33/04; F16C33/12; C25D7/10; C25D15/00; F16C33/04; (IPC1-7): C22C1/10; C25D3/56**

- European: **C25D7/10; C25D15/02; F16C33/04C; F16C33/12**

Application number: DE20001009868 2000030 1

Priority number(s): AT19990000 563 19990326

Also published as:

 DE10009868 (C2)
 GB2348210 (A)
 GB2348210 (B)
 US6235405 (B1)
 AT408352 (B)

Abstract not available for DE 10009868 (A1)

Abstract of corresponding document: **GB 2348210 (A)**

An electrodeposited alloy layer, in particular an overlay (2) of a plain bearing, comprising a layered alloy having at least one alloying element in addition to a base metal (3), in whose matrix containing the alloying element in a finely crystalline form inorganic particles with a diameter smaller than 2 µm are incorporated finely divided. To ensure the finely crystalline structure of the alloying element deposited in the alloy matrix, it is proposed that the inorganic particles used as nucleating agents with a diameter of 0.01 to 1 µm should have a crystal form at least substantially corresponding to the form of crystallization of the alloying element. The particles may be carbides, oxides, nitrides, borides or silicides, eg TiO₂. The alloy may be PbSnCu, PbSnIn, SnZnCu, SnSbCu, AgSnCu, AgSbCu or CuPbBi.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 09 868 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 22 C 1/10
C 25 D 3/56

②1 Aktenzeichen: 100 09 868.1
②2 Anmeldetag: 1. 3. 2000
④3 Offenlegungstag: 28. 9. 2000

DE 100 09 868 A 1

③0 Unionspriorität:
563/99 26. 03. 1999 AT

⑦1 Anmelder:
Miba Gleitlager AG, Laakirchen, AT

⑦4 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwaltssozietät Schmitt,
Maucher & Börjes-Pestalozza, 79102 Freiburg

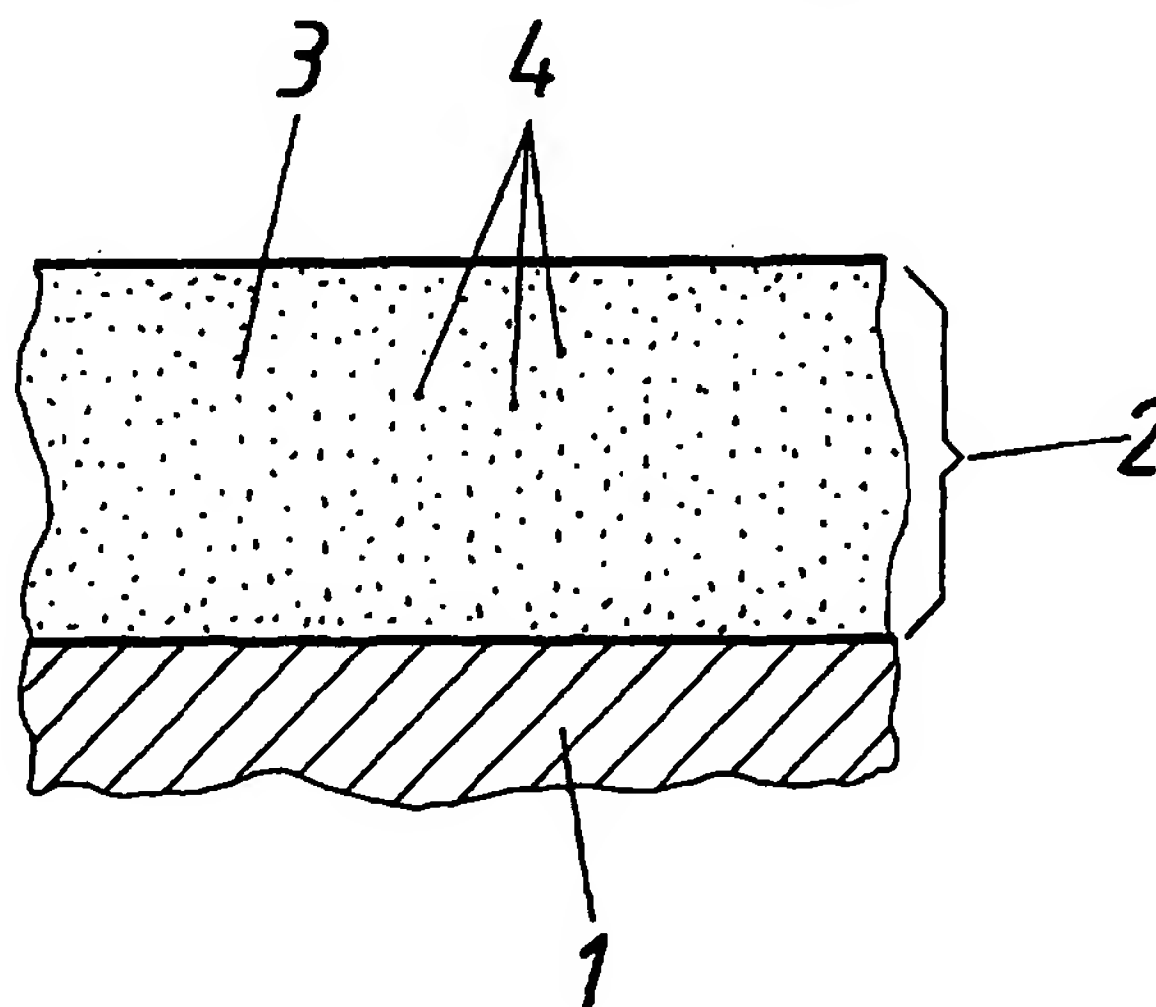
⑦2 Erfinder:
Rumpf, Thomas, Dr., Gmunden, AT

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Galvanisch abgeschiedene Legierungsschicht, insbesondere eine Laufschrift eines Gleitlagers

⑤7 Es wird eine galvanisch abgeschiedene Legierungsschicht, insbesondere eine Laufschrift (2) eines Gleitlagers, beschrieben, die aus einer neben einem Grundmetall (3) wenigstens ein Legierungselement aufweisenden Schichtlegierung besteht, in deren das Legierungselement feinkristallin enthaltenden Matrix anorganische Teilchen mit einem Durchmesser kleiner 2 µm feinverteilt eingelagert sind. Um die feinkristalline Struktur des in der Legierungsmatrix abgeschiedenen Legierungselementes sicherzustellen, wird vorgeschlagen, daß die als Keimbildner mit einem Durchmesser von 0,01 bis 1 µm eingesetzten anorganischen Teilchen eine der Kristallisationsform des Legierungselementes zumindest im wesentlichen entsprechende Kristallform besitzen.



DE 100 09 868 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine galvanisch abgeschiedene Legierungsschicht, insbesondere eine Laufschrift eines Gleitlagers, bestehend aus einer neben einem Grundmetall wenigstens ein Legierungselement aufweisenden Schichtlegierung, in deren das Legierungselement feinkristallin enthaltenden Matrix anorganische Teilchen mit einem Durchmesser kleiner $2\text{ }\mu\text{m}$ feinverteilt eingelagert sind.

Bei mehrschichtig aufgebauten Gleitlagern mit einer galvanisch abgeschiedenen Laufschrift auf Bleibasis mit Zinnzusatz werden zur Steigerung der Härte und der Verschleißfestigkeit der Laufschrift in die Laufschriftmatrix anorganische Hartteilchen eingebettet, die möglichst feinverteilt in Einzelpartikeln in der Laufschrift vorliegen sollen. Zu diesem Zweck ist es bekannt (DE 196 22 166 A1), ein fluoroboratfreies Galvanisierbad mit einem Zusatz eines nicht-ionischen Netzmittels zur Vereinzelung der Hartteilchen bereits im Galvanisierbad einzusetzen, so daß diese Hartteilchen mit einem Durchmesser kleiner $2\text{ }\mu\text{m}$ zusammen mit den Legierungsbestandteilen feinverteilt abgeschieden werden. Durch den Einsatz eines organischen Kornverfeinerungsmittels im Galvanisierbad wird außerdem eine feinkristalline Abscheidung des Zinns in der Legierungsmatrix angestrebt. Trotz dieser Maßnahmen kommt es bei Wärmebelastungen, wie sie bei Gleitlagern für Verbrennungsmotoren auftreten, zu einer Vergrößerung der Zinnabscheidungen, und zwar zufolge der temperaturabhängigen Löslichkeit des Zinns in der Bleimatrix. Beim Abkühlen des bei einer Erwärmung im Blei gelösten Zinns tritt wegen seines Bestrebens, seine Oberfläche gegenüber dem Blei zu verringern, eine grobkörnigere Zinnphase auf, wobei sich kleinere Ausscheidungen bevorzugt an bereits bestehende größere Ausscheidungen anlagern. Die in der Legierungsmatrix eingelagerten Hartteilchen, die aus Carbiden, Oxiden, Nitriden, Boriden oder Siliziden bestehen, haben zwar einen Einfluß auf die Diffusion von Zinnteilchen, nicht aber auf deren Neigung zur Vergrößerung, so daß mit einer entsprechenden Alterung der Laufschrift durch eine Strukturvergrößerung gerechnet werden muß.

Da die galvanische Abscheidung einer Legierung aus einem Galvanisierbad üblicherweise in einem Temperaturbereich erfolgt, der unterhalb der Schmelz- bzw. Erweichungspunkte der Legierungsbestandteile liegt, stellen galvanisch abgeschiedene Legierungsschichten im allgemeinen metastabile, übersättigte, feste Lösungen dar. Bei im Motorbetrieb auftretenden Wärmezyklen werden beim Unterschreiten der Löslichkeitsgrenze Legierungselemente aus der Legierungsmatrix elementar oder als intermetallische Verbindungen ausgeschieden, wobei diese Ausscheidung weitgehend ungeregt erfolgt, allerdings mit der Neigung zur Bildung größerer Ausscheidungen auf Kosten der kleineren Ausscheidungen, so daß dieses Alterungsverhalten nicht auf Laufschriften von Gleitlagern beschränkt ist, obwohl sie dort besondere Bedeutung haben.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, eine galvanisch abgeschiedene Legierungsschicht, insbesondere eine Laufschrift eines Gleitlagers anzugeben, bei der eine Alterung durch eine wärmebedingte Strukturvergrößerung weitgehend unterbunden werden kann.

Ausgehend von einer galvanisch abgeschiedenen Legierungsschicht der eingangs geschilderten Art löst die Erfindung die gestellte Aufgabe dadurch, daß die als Keimbildner mit einem Durchmesser von $0,01$ bis $1\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzten anorganischen Teilchen eine der Kristallisationsform des Legierungselementes zumindest im wesentlichen entsprechende Kristallform besitzen.

Die anorganischen Teilchen, die bisher nur zur Dispersi-

onshärtung eingesetzt wurden, können unter der Voraussetzung, daß ihre Kristallform zumindest im wesentlichen der Kristallisationsform des Legierungselementes entspricht, dessen feinkristalline Abscheidung in der Legierungsmatrix sichergestellt werden soll, in überraschender Weise als Kristallisationskeime für dieses Legierungselement dienen, das aufgrund der kleinen Durchmesser dieser Kristallisationskeime und der damit ausreichend großen Anzahl von Keimbildnern gleichzeitig an vielen Punkten kristallisiert, was zunächst zu einer besonders feinen Verteilung dieses Legierungselementes in der Legierungsmatrix führt. Da die bei den auftretenden Behandlungstemperaturen in der Legierungsmatrix unlöslichen Keimbildner in der Matrix festliegen und bei einer temperaturbedingten örtlichen Lösung des Legierungselementes im Grundmetall freigelegt werden, stehen die freigelegten anorganischen Teilchen beim Unterschreiten der Löslichkeitsgrenze des Legierungselementes wieder als Keimbildner zur Verfügung so daß das ausgeschiedene Legierungselement bevorzugt wieder an diesen Kristallisationskeimen kristallisiert.

Um einen Kristallisationskeim bilden zu können, muß der Durchmesser der Keimbildner eine bestimmte Mindestgröße aufweisen, die sich bei $0,01\text{ }\mu\text{m}$ ergibt. Damit die feinkristalline Struktur des in der Legierungsmatrix abgeschiedenen Legierungselementes sichergestellt werden kann, dürfen die Keimbildner selbst nicht zu grobkörnig gewählt werden. Ein oberer Durchmesser von $1\text{ }\mu\text{m}$ ist in diesem Zusammenhang noch tragbar, obwohl mit einem oberen Teilchendurchmesser von $0,5\text{ }\mu\text{m}$ bessere Kristallisationsbedingungen geschaffen werden können. Ein Teilchendurchmesser zwischen $0,03$ bis $0,5\text{ }\mu\text{m}$ hat sich für die meisten Anwendungsfälle bewährt. Die als Keimbildner dienenden anorganischen Teilchen bedingen wahrscheinlich aufgrund ihrer Kleinheit auch keine ins Gewicht fallende Dispersionshärtung der Legierungsschicht.

Wie bereits ausgeführt wurde, ist es für eine feinkristalline Abscheidung des Legierungselementes in der Legierungsmatrix von wesentlicher Bedeutung, eine ausreichende Anzahl von Kristallisationskeimen zur Verfügung zu stellen. Die Konzentration der Kristallisationskeime soll so an die Konzentration des Legierungselementes angepaßt werden, daß im wesentlichen für jedes ausgeschiedene Teilchen der Legierungsphase ein anorganisches Teilchen als Kristallisationskeim zur Verfügung steht. Um diese Forderung zu erfüllen, kann die Gesamtoberfläche der anorganischen Teilchen in einer Volumseinheit der Laufschrift zehn- bis zehntausendmal, vorzugsweise hundert- bis tausendmal, größer als die der Volumseinheit zugehörige Flächeneinheit sein. In diesem Zusammenhang ist festzuhalten, daß die anorganischen Teilchen zur Erfüllung ihrer Aufgabe bevorzugt eine sphärische Struktur aufweisen sollen, nicht aber eine nadelartige Struktur.

In der Zeichnung ist der Erfindungsgegenstand beispielsweise dargestellt. Es zeigen

Fig. 1 eine erfindungsgemäße Laufschrift eines Gleitlagers in einem vergrößerten, schematischen Querschnitt,

Fig. 2 eine der Fig. 1 entsprechende Darstellung einer vergleichbaren Laufschrift gemäß dem Stand der Technik nach einer Wärmebehandlung und

Fig. 3 die Laufschrift gemäß der Fig. 1 nach einer Wärmebehandlung entsprechend der Wärmebehandlung der Laufschrift gemäß der Fig. 2.

Die auf einem Schichtträger 1 gegebenenfalls unter Zwischenschaltung einer Haftvermittlungsschicht galvanisch aus einem Galvanisierbad abgeschiedene Laufschrift 2 besteht aus einer Legierung aus einem Grundmetall 3, dessen Matrix feinverteilte, kristalline Abscheidungen 4 wenigstens eines Legierungselementes aufweist. Unabhängig da-

von, ob in die Laufschrift 2 gemäß der Erfindung Keimbildner in Form von anorganischen Teilchen mit einer an die Kristallisationsform des Legierungselementes angepaßten Kristallform eingesetzt werden oder nicht, kann durch geeignete Feinungsmittel eine gleichmäßige, feinkristalline Abscheidung des Legierungselementes in der Matrix des Grundmetalls 3 entsprechend der Fig. 1 erreicht werden. Der wesentliche Unterschied zwischen einer erfindungsgemäßen Laufschrift und einer herkömmlichen Laufschrift zeigt sich erst nach einer entsprechenden Wärmebehandlung der galvanisch abgeschiedenen Laufschriften 2.

In Anlehnung an eine Wärmebelastung der Gleitlager in einem Dieselmotor wurden die zu vergleichenden Lager in 50 Wärmebehandlungszyklen jeweils während einer Dauer von 20 Stunden einer Wärmebelastung von 150°C ausgesetzt, die zwischen den einzelnen Zyklen für jeweils vier Stunden unterbrochen wurde. Wie die Fig. 2 zeigt, bilden sich aufgrund dieser Wärmebehandlung bei herkömmlichen Laufschriften beispielsweise auf Bleibasis mit einem entsprechenden Zinnzusatz vergleichsweise grobe Zinnabscheidungen aus, die einen Korndurchmesser bis zu 10 µm ohne weiteres erreichen können, was zwangsläufig zu Störungen in der Matrixstruktur führt. Werden hingegen Keimbildner in Form von anorganischen Teilchen in die Legierungsmatrix eingebaut, so kann die beim Stand der Technik beobachtete Vergrößerung der Zinnausscheidungen weitgehend unterbunden werden, wenn die anorganischen Teilchen entsprechend dem Zinn eine tetragonale Kristallform aufweisen, wie dies für Teilchen beispielsweise aus Rutil (TiO₂) zutrifft. Bei einer entsprechenden Beschränkung der Korndurchmesser dieser Teilchen auf einen Wert kleiner 1 µm findet das sich temperaturbedingt zwischen den Wärmebelastungen aus der Bleimatrix ausscheidende Zinn eine Vielzahl von gleichmäßig in der Legierungsmatrix verteilten Keimbildnern vor, so daß sich entsprechende Kristallisationskeime ergeben, die für eine gleichmäßige Zinnausscheidung sorgen, ohne eine ins Gewicht fallende Vergrößerung der Zinnausscheidungen befürchten zu müssen. Es kann lediglich eine geringfügige Vergrößerung der Zinnausscheidungen festgestellt werden, die jedoch beschränkt bleibt, wie dies in der Fig. 3 angedeutet ist.

Obwohl die Erfindung bei Gleitlagern mit Laufschriften vorzugsweise auf Bleibasis besondere Bedeutung hat, ist sie nicht auf dieses Anwendungsgebiet beschränkt. So können beispielsweise neben Blei als Grundmetall der Schichtlegierung auch Gold, Silber, Kupfer und Zinn zum Einsatz kommen, wobei als Legierungselemente vor allem je nach Art des Grundmetalls Zinn, Kupfer, Blei, Wismut, Antimon, Nickel, Zink, Indium und Kobalt in Frage kommen. Von diesen Legierungselementen gehören Blei, Kupfer und Nickel der kubischen, Wismut und Antimon der rhomboedrischen, Zinn und Indium der tetragonalen sowie Zink und Kobalt dem hexagonalen Kristallsystem an. Dementsprechend sind anorganische Teilchen als Keimbildner einzusetzen, die kubisch, rhomboedrisch, tetragonal oder hexagonal kristallisieren. Da Bornitrid kubisch kristallisiert, kann Bornitrid für alle Legierungselemente des kubischen Kristallsystems eingesetzt werden. Für Legierungselemente des rhomboedrischen Kristallsystems eignen sich aufgrund ihrer rhomboedrischen Kristallisationsform die rhomboedrische Modifikation des Siliciumcarbids, Graphit und Chromborid. Tetragonal kristallisieren Rutil (Titandioxid), Chromborid und Zirkoniumsilikat, hexagonal Aluminiumoxid, die hexagonale Modifikation von Bornitrid, die hexagonale Modifikation von Siliciumcarbid, Molybdänsulfid und eine entsprechende Modifikation von Graphit, so daß aus diesen anorganischen Teilchen Keimbildner für Legierungselemente des tetragonalen und hexagonalen Kristallsystems gewonnen werden

können.

Um die erfindungsgemäße Wirkung zu überprüfen, wurde eine Laufschrift eines Gleitlagers auf Bleibasis mit 10 Gew.% Zinn in herkömmlicher Weise aus einem Galvanisierbad abgeschieden, das 100 g/l Blei als Fluoroborat, 15 g/l Zinn als Fluoroborat, 50 g/l freie Fluoroborsäure, 2 g/l Feinkornzusatz und 4 g/l eines Glättungsmittels enthielt. Die erfindungsgemäße Laufschrift wurde aus einem analog aufgebauten Elektrolyten hergestellt, allerdings mit dem Unterschied, daß der Elektrolyt einen Zusatz von Titandioxid in der tetragonalen Modifikation Rutil mit einer durchschnittlichen Korngröße von 0,4 µm (maximaler Korndurchmesser 0,6 µm, minimaler Korndurchmesser 0,2 µm) und in einer Konzentration von 10 g/l enthielt. Das Rutilpulver wurde dabei durch einen Dispergator und eine entsprechende Rührereinrichtung im Elektrolyten in Schwebelage gehalten. Im Abscheidezustand war sowohl bei der herkömmlichen Laufschrift als auch bei der erfindungsgemäßen eine feinkörnige Matrixstruktur gegeben, wobei die Zinnphase lichtmikroskopisch kaum zu erkennen war. Nach der beschriebenen Langzeitwärmebehandlung lagen vergleichsweise grobe Zinnausscheidungen mit einem Durchmesser bis zu 10 µm bei der herkömmlichen Laufschrift vor. Die Langzeitwärmebehandlung der erfindungsgemäßen Laufschrift bewirkte jedoch nur eine geringfügige Vergrößerung der Zinnausscheidungen, die lichtmikroskopisch gerade erkennbar wurden. Der Durchmesser der sich lichtmikroskopisch abzeichnenden Zinnausscheidungen konnte nach oben mit 1 µm begrenzt werden. Außerdem zeigten Lager mit einer erfindungsgemäßen Laufschrift ein wesentlich verbessertes Laufverhalten sowie eine deutlich verringerte Neigung zum Ausbrechen von Laufschriftteilen, was einen entsprechend höheren Verschleißwiderstand mit sich bringt.

In ähnlicher Weise wurden Laufschriften auf Bleibasis mit 7 Gew.% Indium, mit 7 Gew.% Zinn und 7 Gew.% Indium, mit 15 Gew.% Antimon sowie mit 12 Gew.% Antimon und 9 Gew.% Zinn als Legierungsbestandteile mit und ohne erfindungsgemäßem Zusatz von Keimbildnern hergestellt, wobei sich stets die geschilderten Verhältnisse hinsichtlich der Ausscheidung der Legierungselemente ergaben. Dies gilt nicht nur für Laufschriften auf Bleibasis, sondern auch auf Zinnbasis mit den Legierungselementen Antimon, Kobalt, Nickel oder Zink, auf Silberbasis mit den Legierungszusätzen Wismut oder Antimon sowie auf Basis von Kupfer mit den Legierungselementen Wismut, Blei, Zinn oder Zink.

Werden Legierungen mit mehreren Legierungselementen, wie z. B. PbSnCu, PbSnIn, SnZnCu, SnSbCu, AgSnCu, AgSbCu, CuPbBi u. dgl., eingesetzt, so müssen entsprechend dem jeweiligen Kristallsystem der einzelnen Legierungselemente die jeweils erforderlichen Keimbildner hinsichtlich ihrer Kristallform ausgewählt und entsprechend den jeweiligen Legierungselementen zusammengestellt werden.

Patentansprüche

1. Galvanisch abgeschiedene Legierungsschicht, insbesondere eine Laufschrift eines Gleitlagers, bestehend aus einer neben einem Grundmetall wenigstens ein Legierungselement aufweisenden Schichtlegierung, in deren das Legierungselement feinkristallin enthaltenden Matrix anorganische Teilchen mit einem Durchmesser kleiner 2 µm feinverteilt eingelagert sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß die als Keimbildner mit einem Durchmesser von 0,01 bis 1 µm eingesetzten anorganischen Teilchen eine der Kristallisationsform des

Legierungselementes zumindest im wesentlichen entsprechende Kristallform besitzen.

2. Galvanisch abgeschiedene Legierungsschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anorganischen Teilchen einen Durchmesser von 0,03 bis 0,5 μm aufweisen.

3. Galvanisch abgeschiedene Legierungsschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtoberfläche der anorganischen Teilchen in einer Volumseinheit der Laufschrift (2) zehn- bis zehntausendmal, vorzugsweise hundert- bis tausendmal, größer als die der Volumseinheit zugehörige Flächeneinheit ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

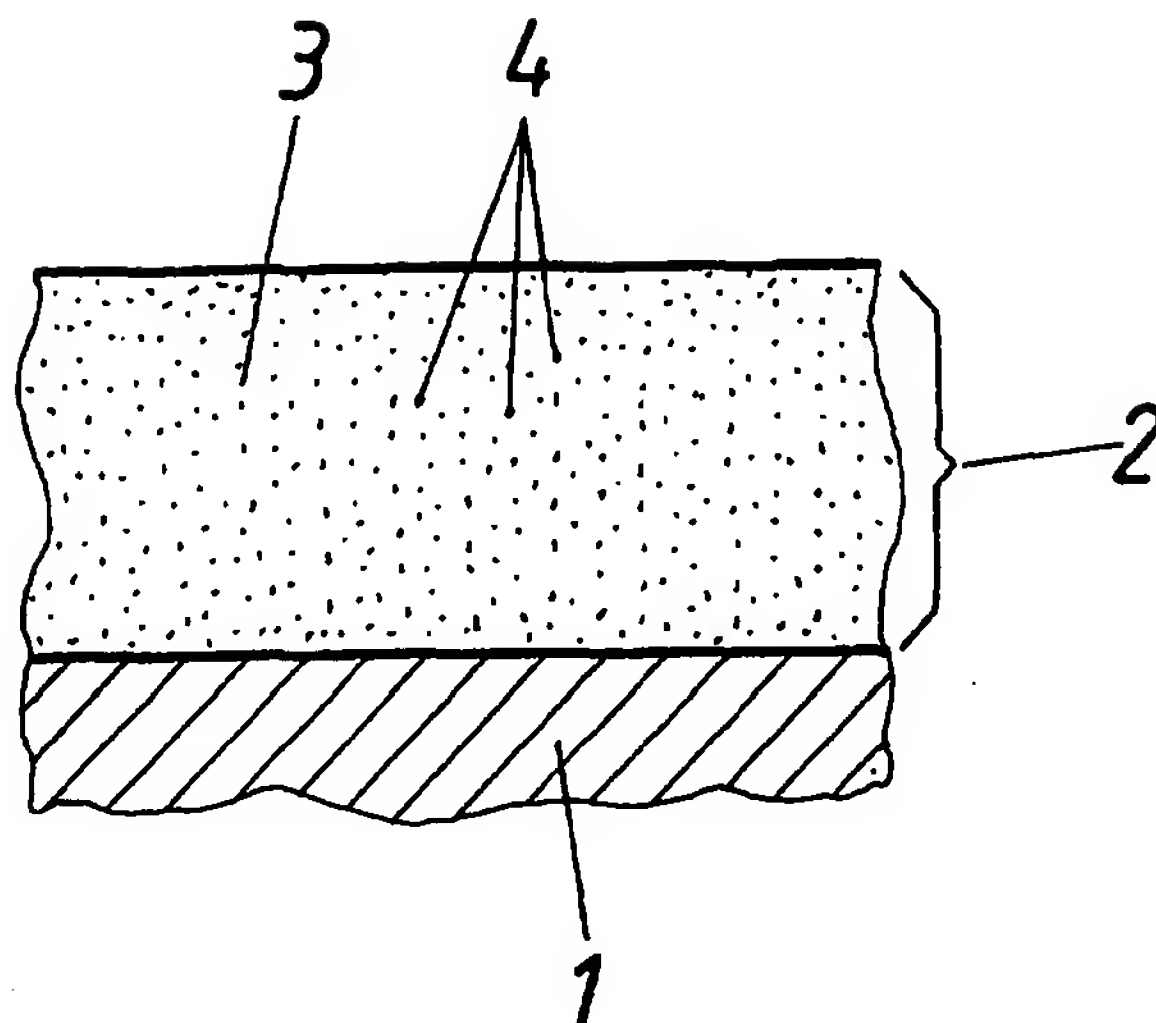


FIG. 1

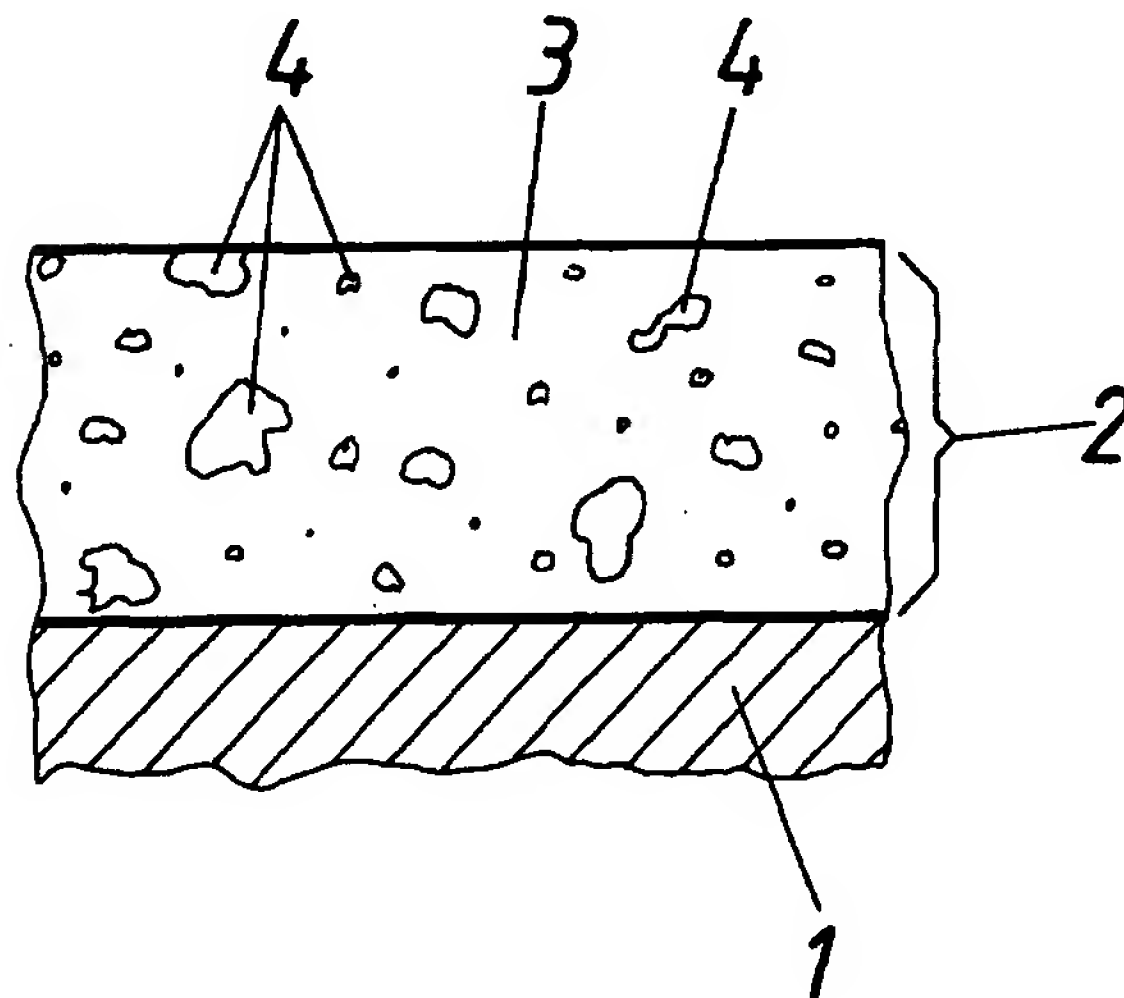


FIG. 2

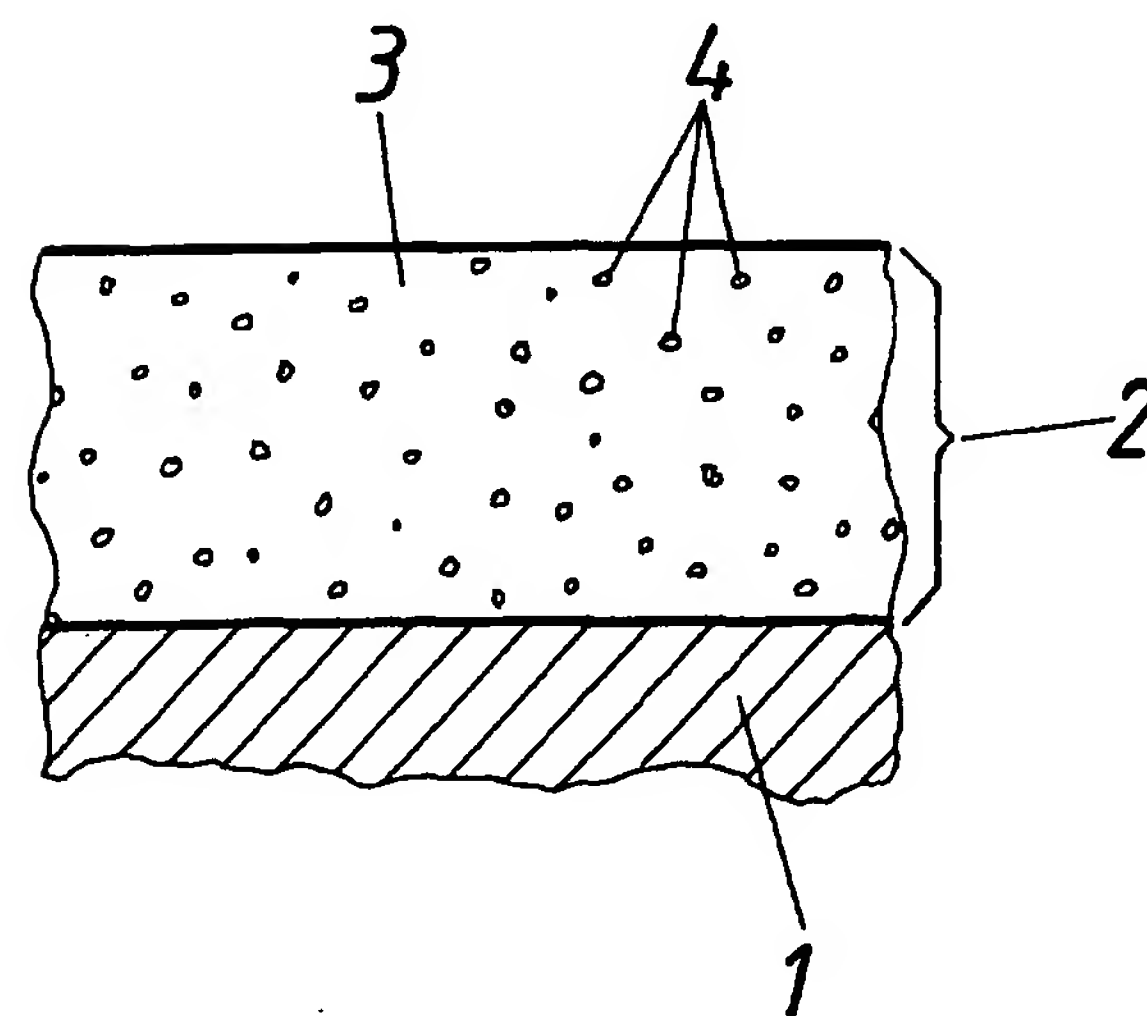


FIG. 3